

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ДИОЛОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ОКИСЕЙ, XV.

Методика исследования термических и каталитических превращений β -окисей

М. БАРТОК и С. ФЕНИ

Кафедра органической химии Университета им. Аттилы, Йожефа г. Сегед

(Поступило в редакцию 2-го мая, 1965 г.)

В сообщении приведен метод изучения термического разложения и превращения β -окисей на платиновых катализаторах. Подробно описывается применение микрореакторной техники и также реактор „препаративного” типа. Дальше описывается приготовление и свойства платиновых катализаторов.

1. Введение

Для изучения термических и каталитических превращений β -окисей нами был использован микрореактор объединенный с газожидкостным хроматографом. Этот метод, разработанный в последнее время, достаточно хорошо описан и позволяет наиболее быстро и точно исследовать каталитические, термические процессы (напр. [1—7]). Идея метода заключается в том, что микрореактор соединен непосредственно с газохроматографической колонкой. Исходное вещество в виде жидкости или газа вносится в поток газа-носителя и попадает в микрореактор. Продукты реакции сразу же поступают в разделительную колонку. Метод обладает рядом преимуществ:

а) Малая длительность проведения опыта и анализа.

б) Высокая эффективность метода обеспечивается возможностью строгого регулирования условий опыта и точностью анализа.

в) Процесс превращения и анализа а продуктов реакции осуществляется одним приборе.

г) Метод позволяет использовать небольшие количества исходного вещества и катализатора.

д) Метод дает возможность исследовать кинетику каталитических процессов.

На практике могут быть

Схема „импульсного” метода подачи исходного вещества

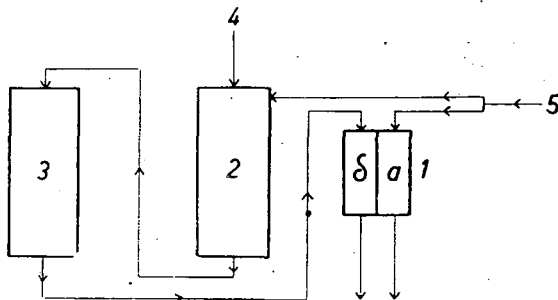


Рис. 1. 1. катарометр: а) камера сравнения, б) измерительная камера, 2. микрореактор, 3. разделительная колонка, 4. ввод пробы, 5. ввод газа-носителя

использованы две модификации метода микрореактора с импульсным и постоянным введением исходного вещества.

В первом случае все количество исследуемого вещества вводится в поток газа и по прохождении зоны реакции, образующиеся продукты поступают в разделительную колонку. (Рис. 1.)

Вторая модификация представляет собой стационарный процесс, в котором исходное вещество вводится в реактор с постоянной скоростью и продукты реакции периодически отбираются для хроматографического анализа (Рис. 2).

В практическом отношении первый метод гораздо проще второго — поэтому мы использовали в первую очередь им. Это было осуществлено путем присоединения микрореактора к газовому хроматографу фирмы Willy Giede GCHF 18/2 (ГДР). В некоторых случаях при исследованиях превращений β -окисей мы использовали и „препаративный” реактор.

Схема постоянного введения пробы в микрореактор

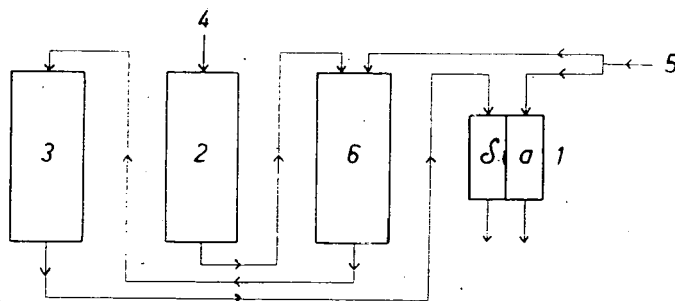


Рис. 2. катарометр: а) камера сравнения, б) измерительная камера, 2. микрореактор, 3. разделительная колонка, 4. ввод пробы, 5. ввод газа-носителя, 6. дозирующий кран

2. Описание приборов

а) Микрореактор

Микрореактор, который схематически изображен (1:2) на Рис. 3 помещен непосредственно перед испарителем хроматографа.

Реактор состоит из двух частей. Обе части изготовлялись из кислотоупорной стали. Измерительная головка 1 отвинчивается, что облегчает загрузку катализатора в реактор. Она охлаждается водой, циркулирующей в медной трубке, это предохраняет силиконовый каучук 2 от воздействия высокой температуры. Для соединения металлических частей микрореактора и газового хроматографа использовались медные прокладки. Каркас 10 служил для обеспечения постоянной температуры реактора. Диаметр реакционной зоны 5 мм. Дно последнего выложено асбестом. Над ним находился катализатор

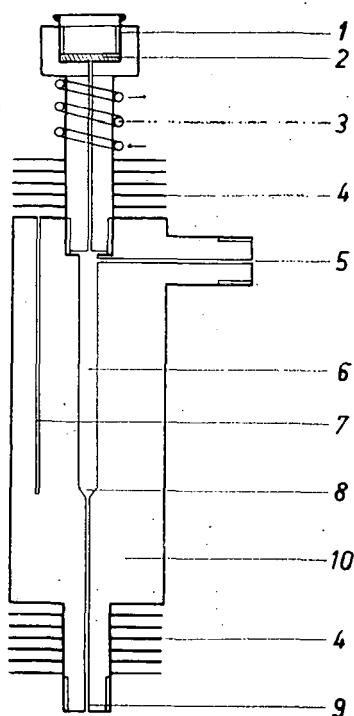
Рис. 3. 1. ввод пробы, 2. прокладка из термостойкой резины, 3. и 4. системы охлаждения, 5. ввод газа-носителя, 6. зона для катализатора, 7. карман для термопары, 8. асбест, 9. выход продуктов превращения в хроматограф, 10. реактор

(0,3—1,1 мл), а сверху до отверстия для ввода газа-носителя засыпали кварц размером частиц как у используемого контакта. Штуцер 5 приварен к реактору. Последний нагревается током 24 В, 20 А при помощи спирали типа „KAN-THAL”. Все это обеспечивает быстрый нагрев реактора. Температура регулировалась электрическим регулятором и измерялась железо-константа новой термопарой.

б) „Препаративный” реактор

Схема прибора приведена на Рис. 1. в [8].

Трубка-реактор изготовлена из стекла Супремекс и помещена вертикально в печь. Объем катализатора ~ 50 мл ($1,2^{\circ}\pi.11 \sim 50$). Температура измерялась железо-константановой термопарой в середине слоя катализатора. Температура электрической печи регулировалась автоматически. Приемник 10 охлаждался водой, а 11 ацетоном и сухим льдом.



3. Условия проведения экспериментов по термическому разложению и изучению некоторых каталитических превращений β -окисей

а) Микрореактор

При исследовании вышеупомянутых реакций нами была использована схема прибора, изображенная на Рис. 1.

Методика работы заключается в следующем. На дно микрореактора вставляется асбестовая пробка, отделяющая испаритель от катализатора. В реактор помещается катализатор (0,3—1,1 мл). Свободное пространство реактора заполняется битым кварцем. После этого к микрореактору подключаются системы электропитания и охлаждения, измерительная термопара и головка ввода пробы. Пропускаем газ-носитель и убеждаемся в герметичности системы. Скорость газа-носителя — 50 мл/сек — контролируется пенным измерителем. Затем включается обогрев реактора и термостата, а автоматический регулятор устанавливается на необходимую температуру. Потенциометр включается за 10 мин. до начала работы. Следует отметить, что при работе с гелием важно по возможности тщательно удалить с поверхности катализатора водород. Для этого оказалось достаточно пропускать ток гелия через катализатор в течение 30 минут.

β -окиси очищались перегонкой над металлическим натрием. Весь опыт, включая анализ полученных продуктов, занимает несколько минут. Поэтому можно провести большую серию экспериментов без заметного снижения активности катализатора.

Термические превращения были исследованы на кварце, а каталитические на двух катализаторах — Pt/C и Pt/T.

б) Работа на реакторе препаративного типа

Схема использованного нами прибора изображена в [8]. В каждый опыт пропускалось 20 мл исходного соединения, с объемной скоростью 0,1 час⁻¹. Термическое разложение окисей изучалось на кварце, фарфоре и активированном угле при 300—500°, а каталитические превращения проводились при 250° на платинированном угле, содержащем 15% Pt.

4. Приготовление платиновых катализаторов, их свойства, активность и методика восстановления активности

а) Приготовление катализаторов

Носители (Т — термолит и С — уголь) с размером частиц 0,2—0,4 мм обрабатывались при нагревании на водяной бане концентрированной соляной кислотой, отмывались от хлор-иона дистиллированной водой и высушивались. К помещенному в фарфоровую чашечку высушенному носителю при перемешивании по каплям приливалось рассчитанное количество плавтинохлористоводородной кислоты. Катализаторы Pt/C и Pt/T содержали 18,5 и 10% платины, соответственно. На 1 г угля (С) по расчету расходовалось 2 мл раствора платинохлористоводородной кислоты. Восстановление катализаторов проводилось в токе водорода при 300° в течение 5—6 час. Для проведения превращений в реакторе „препаративного” размера тем же способом был приготовлен катализатор Pt/C содержащий 15% платины на угле с размером частиц 3—5 мм.

б) Свойства катализаторов

Вследствие присутствия водорода Pt/C катализатор при 40—50° обладал пирофорными свойствами. При использовании импульсной техники микро-реактора, применение катализатора затруднено вследствие его большой адсорбционной способности. Поэтому вследствие значительного удерживания продуктов на катализаторе нельзя получить точные хроматографические данные о составе катализата.

Pt/T катализатор менее активен и обладает меньшими адсорбционными свойствами по сравнению с Pt/C. Последнее свойство делает его (Pt/T) более удобным для использования в микрореакторе, так как в этом случае могут быть получены точные хроматографические данные по составу катализаторов.

Перед исследованием каталитических превращений β -окисей нами было изучено влияние самого носителя. При этом было показано, что до 350° исходные окиси практически не претерпевают превращения. На Pt/T вследствие его меньшей активности по сравнению с Pt/C можно было наблюдать образование таких соединений, которые, по-видимому, являются промежуточными продуктами и в случае Pt/C. Это позволило делать некоторые важные выводы о механизме каталитического превращения β -окисей. Следует отметить, что Pt/T-катализатор легко регенерируется воздухом.

в) Активность платиновых катализаторов

Как было показано нами, активность Pt/T и Pt/C катализаторов уменьшалась с течением времени опытов. Ниже проведено описание и результаты этого исследования.

Опыты проводились в токе гелия и водорода. В качестве исходных веществ были взяты 3-изопропил- и 3-н. бутил- β -окиси. После 25 измерений 3-н. бутил- β -окиси активность катализатора уменьшалась.

Представляет интерес тот факт, что с 3-изопропил- β -окисью очень быстро дезактивировался катализатор. Причина этого явления до сих пор не ясна (опыт был повторен несколько раз). Чистота исходной β -окиси была проверена с помощью газожидкостной хроматографии.

г) Восстановление активности катализаторов

Активация отравленных Pt/T катализаторов осуществлялась двумя способами. Первый из них заключался в обработке катализатора водородом при 250 — 300° и приводил после 5 часов к восстановлению первоначальной активности. Более эффективной была активация последовательно воздухом (350° , 2,5 час) и водородом (250 — 300° , 2 час). После активации, проведенной как первым так и вторым способами, превращение 3-н. бутил- β -окиси при 320° протекало на 100%.

Активация катализатора Pt/C осуществлялась в токе водорода при 250 — 300° С в течение пяти часов.

Литература

- [1] Kokes, R. J., H. Tobin, P. H. Emmett: J. Am. Chem. Soc. 77, 5860 (1955).
- [2] Keith Hall W., P. H. Emmett: J. Am. Chem. Soc. 79, 2091 (1957).
- [3] Ettre, L. S., N. Brenner: J. Chrom. 3, 524 (1960).
- [4] Menold, R.: Chemie Ing. Techn. 32, 801 (1960).
- [5] Germain, J. E., B. Gras, J. P. Beaufrils, L. Ponsolle, J. Bigourd: Bull. Soc. Chim. France, 1961, 1172, 1504.
- [6] Rohrer, J. C., J. H. Sinfelt: J. Phys. Chem. 66, 950 (1962).
- [7] Schwab, G. M., H. Knözinger: Z. Phys. Chem. N. F. 37, 230 (1963).
- [8] Bartók, M., B. Kozma: Acta Phys. et Chem. Szeged 9, 116 (1963).

STUDY OF THE CHEMICAL CHANGES OF DIOLS AND CYCLIC
ETHERS. XV

Methods of the study of thermal and catalytic changes of oxetanes

By M. Bartók and S. Fényi

The authors deal with the methods of study of the thermal decomposition and of changes taking place on platine catalysts of oxetanes. The use of the so called microreactor technique is described in details as well as the „preparative” reactor. The present paper also contains the way of preparation of platine catalysts and their properties.